

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-310174

(43)Date of publication of application : 04.11.1994

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/02

(21)Application number : 05-102743

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 28.04.1993

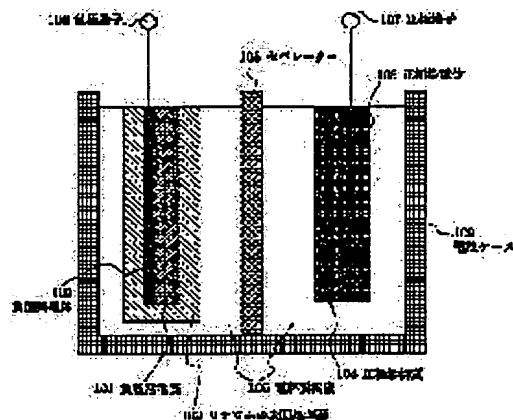
(72)Inventor : KAWAKAMI SOICHIRO  
MISHINA SHINYA  
KOBAYASHI NAOYA

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a battery whose cyclic life is long by processing the surface of a negative electrode faced to a positive electrode with a specified compound.

**CONSTITUTION:** When the surface of a negative electrode current collector 100 containing negative electrode active material, which is faced to a positive electrode current collector 103 containing at least, positive electrode active material 104, is processed by a compound containing hydroxyl group or carboxyl group, the dendrite growth of lithium at the time of charging is controlled so as to allow a negative electrode to be restrained from being shortcircuited to a positive electrode, so that a battery can thereby be obtained, the cyclic life of charge/discharge of which is long. Moreover, metallic lithium can be used as negative electrode active material, and the battery high in energy density can thereby be formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3176172

[Date of registration] 06.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**BEST AVAILABLE COPY**

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-310174

(43)公開日 平成6年(1994)11月4日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>H 0 1 M 10/40  
4/02

識別記号

Z  
D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平5-102743

(22)出願日

平成5年(1993)4月28日

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72)発明者 三品 伸也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72)発明者 小林 直哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

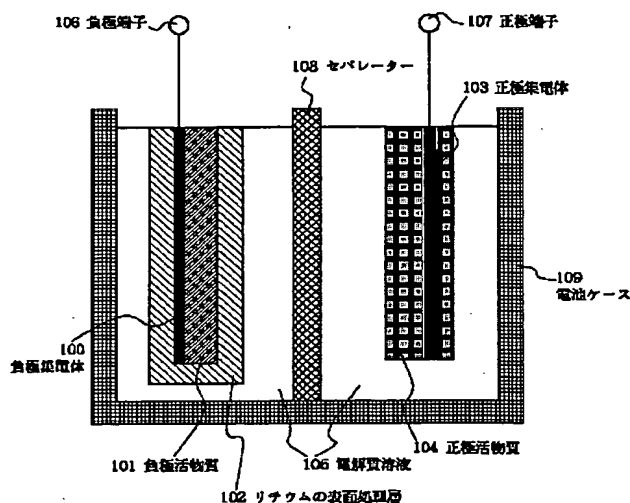
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 サイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供すること。

【構成】 リチウムの負極活物質、セパレーター、正極活物質、電解質、集電体と、電池ケースから少なくとも形成されたりチウム二次電池において、少なくとも正極と対向するリチウム負極表面が水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物で処理されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【効果】 充電時のリチウムのデンドライト成長を抑制して、負極と正極が短絡するのを抑え、充放電のサイクル寿命の長いリチウム二次電池を作製することが可能となる。さらに、金属リチウムを負極活物質に使用できるため、エネルギー密度の高い二次電池を作製することができる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムの負極活物質から構成される負極と、正極活物質から構成させる正極と、前記正極と前記負極とをセパレーターによって電解質を介して分離したリチウム二次電池であって、少なくとも正極と対向するリチウムの負極表面が水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物で処理されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記水酸基を有する化合物がアルコールであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記水酸基を有する化合物がグリコールであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記カルボキシル基を有する化合物がカルボン酸であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物が炭素数4以上であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記処理した表面が紫外線照射されていることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記処理した負極をリチウムの融点以下で熱処理することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記正極活物質からなる正極の少なくとも負極と対向する表面がリチウムイオンを透過する皮膜で被覆されていることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記皮膜が難燃材あるいは不燃材であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 前記負極活物質がリチウム合金であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 リチウムの負極活物質から構成される負極、正極活物質から構成される正極及びセパレーターを夫々形成する工程と、前記負極の少なくとも正極と対向する表面を水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物の溶液中に浸漬させる工程と、前記負極と前記正極でセパレーターを挟持する工程と、前記負極と正極でセパレーターを挟持したものに電解液を注入する工程と、を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項12】 前記水酸基を有する化合物がアルコールであることを特徴とする請求項11記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項13】 前記水酸基を有する化合物がグリコールであることを特徴とする請求項11記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項14】 前記カルボキシル基を有する化合物が

カルボン酸であることを特徴とする請求項11記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項15】 前記水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物が炭素数4以上であることを特徴とする請求項11記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項16】 リチウムの負極活物質から構成される負極、正極活物質から構成される正極及びセパレーターを夫々形成する工程と、

前記負極の少なくとも正極と対向する表面を水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物の溶液中に浸漬させる工程と、

前記負極の表面を紫外線照射する工程と、

前記負極と前記正極でセパレーターを挟持する工程と、前記負極と正極でセパレーターを挟持したものに電解液を注入する工程と、を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項17】 リチウムの負極活物質から構成される負極、正極活物質から構成される正極及びセパレーターを夫々形成する工程と、

前記負極の少なくとも正極と対向する表面を水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物の溶液中に浸漬させる工程と、

前記負極をリチウムの融点以下で熱処理する工程と、

前記負極と前記正極でセパレーターを挟持する工程と、前記負極と正極でセパレーターを挟持したものに電解液を注入する工程と、を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムを負極に用いるリチウム二次電池に関する。特に、充放電の繰返しによって発生するリチウムのデンドライトを抑えた長寿命のリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、CO<sub>2</sub>の増加による温室効果等で地球の温暖化が生じることが予測され、新たな火力発電所の建設が難しくなってくると予想される。そのため、発電した電力の有効利用として夜間電力を一般家庭等に設置した二次電池に蓄えて負荷を平準し効率よく使用する、いわゆるロードレベリングを行うことが考案されている。また、大気汚染物質を排出しない電気自動車のための高エネルギー密度の二次電池の開発の要求、ブック型パーソナルコンピューターやワードプロセッサ、ビデオカメラ、携帯電話などのポータブル機器の電源に高性能な二次電池の要求がますます高まっている。

【0003】上記高性能の二次電池としてリチウムイオンを層間化合物に導入したものを正極活物質に、負極活物質にカーボンを用いたロッキングチェアー型リチウムイオン電池の開発が進み、一部実用化されつつある。しかし、リチウムイオン電池は、金属リチウムを負極活

質に使用するリチウム電池本来の特徴である高エネルギー密度を達成していない。いまだ、リチウム金属を負極に用いる高容量のリチウム二次電池が実用化されていないのは、充放電の繰り返しによって発生し短絡の主原因となるリチウムのデンドライト（樹脂状結晶）の発生を抑えることに成功していないためと考えられる。リチウムのデンドライトが成長して、負極と正極が短絡すると電池の持つエネルギーが短時間で消費されるために発熱する。その発熱により、電解液の溶媒が分解、ガスを発生し電池内の内圧が高まり爆発する場合や、あるいは発火するといった事故が希に発生するという問題を有する。したがって、上記事故の発生しない安全な長寿命のリチウム二次電池の開発が切望されている。

【0004】

【発明の目的】本発明は、上述の従来の問題点を解決し、サイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【発明の構成及び作用】本発明者は、上記従来の問題点を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、リチウム負極表面をリチウムと緩やかに反応する水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物で被覆処理することによって、デンドライトが成長しやうい突起部をなくすと同時に水分との反応性を抑えることによりリチウム負極へのデンドライトの発生が抑えられることを見いだした。

【0006】リチウムは水、メチルアルコール、無機酸と容易に反応して分解することが一般的に知られている。

【0007】本発明者は、各種アルコール及び有機酸を20重量%溶解させたテトラヒドロフラン溶液に0.25グラムの金属リチウムを浸し、反応させて、アルコール及び有機酸の炭素数と反応終止時間（の対数）の関係をプロットした場合、図4のようになり、炭素数4以上のアルコール及び有機酸はリチウムと緩やかに反応し、反応の制御が容易であることを見出した。また、炭素数の多いアルコール及び有機酸をリチウムと反応させた場合には、微量水分との反応を抑える保護皮膜のようなものが形成されていることがわかった。

【0008】本願発明のリチウム二次電池はリチウムの負極活物質から構成される負極と、正極活物質から構成させる正極と、前記正極と前記負極とをセパレーターによって電解質を介して分離したリチウム二次電池であって、少なくとも正極と対向するリチウムの負極表面が水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物で処理されているリチウム二次電池である。

【0009】また、前記水酸基を有する化合物がアルコールや、グリコール、前記カルボキシル基を有する化合物がカルボン酸であるリチウム二次電池である。

【0010】更に、前記水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物が炭素数4以上であるリチウム二次電池

や、前記処理した表面が紫外線照射されているリチウム二次電池である。

【0011】本願発明のリチウム二次電池の製造方法は、リチウムの負極活物質から構成される負極、正極活物質から構成される正極及びセパレーターを夫々形成する工程と、前記負極の少なくとも正極と対向する表面を水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物の溶液中に浸漬させる工程と、前記負極と前記正極でセパレーターを挟持する工程と、前記負極と正極でセパレーターを挟持したものに電解液を注入する工程と、を有するリチウム二次電池の製造方法である。

【0012】また、本願発明の別のリチウム二次電池の製造方法は、リチウムの負極活物質から構成される負極、正極活物質から構成される正極及びセパレーターを夫々形成する工程と、前記負極の少なくとも正極と対向する表面を水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物の溶液中に浸漬させる工程と、前記負極の表面を紫外線照射する工程と、前記負極と前記正極でセパレーターを挟持する工程と、前記負極と正極でセパレーターを挟持したものに電解液を注入する工程と、を有するリチウム二次電池の製造方法である。

【0013】本願発明の更に別のリチウム二次電池の製造方法は、リチウムの負極活物質から構成される負極、正極活物質から構成される正極及びセパレーターを夫々形成する工程と、前記負極の少なくとも正極と対向する表面を水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物の溶液中に浸漬させる工程と、前記負極をリチウムの融点以下で熱処理する工程と、前記負極と前記正極でセパレーターを挟持する工程と、前記負極と正極でセパレーターを挟持したものに電解液を注入する工程と、を有するリチウム二次電池の製造方法である。

【0014】本発明のリチウム二次電池の基本構成は、少なくとも正極と対向する面が水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物で処理されているリチウム負極と、セパレーター、正極活物質、電解質、負極活物質及び正極活物質とそれぞれ電気的に接続している集電体からなる。図1に、本発明のリチウム二次電池の基本構成図を示した。図1において100は負極集電体、101は負極活物質（リチウムあるいはリチウム合金）を有する負極、102は表面処理によって形成された保護皮膜、103は正極集電体、104は正極活物質を有する正極、105は電解質溶液（電解液）、106は負極端子、107は正極端子、108はセパレーター、109は電池ケースである。放電反応では、電解液105中のリチウムイオンが正極活物質104の層間に入り、それと同時に負極101から保護皮膜102を通して電解液105中にリチウムイオンとして溶けでる。一方、充電反応では、電解液105中のリチウムイオンが保護皮膜102を通して負極101にリチウム金属として析出し、同時に正極活物質104層間のリチウムが電解液中

105に溶け出す。

#### 【0015】

##### 水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物

本発明の負極の表面処理をする水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物としては、アルコール、グリコール、カルボン酸を用いる。これらの化合物の炭素数としては、4以上であることが好ましい。炭素数が増すにつれ、リチウムとの反応性は低下する。炭素数の小さいメチルアルコールやエチルアルコールは、リチウムとの反応性が高く、リチウム表面だけを処理するには適当ではない。

【0016】上記アルコールの例としては、n-ブチルアルコール、イソアミルアルコール、2-エチルブタノール、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキサノール、などがある。

【0017】上記グリコールの例としては、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、ピナコール、シクロペンタン-1, 2-ジオール、などが挙げられる。

【0018】上記カルボン酸としては、カプロン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ソルビン酸、などの樹脂酸が挙げられる。

【0019】負極の処理は、上記化合物を直接反応させる方法や、水分を除去した溶媒に溶解した希釈溶液に負極を浸漬して引き上げた後乾燥する方法等、公知の方法を用いればよい。

#### 【0020】リチウム負極の表面処理

負極のリチウム表面あるいはリチウム合金表面の処理は、上記アルコールやグリコールやカルボン酸を適宜混合したり濃度を選択して行う。

【0021】本発明の電池の構成部品である負極の表面処理をより具体的に説明すると、水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物の溶液に、リチウムを浸漬し反応させた後、引き上げて乾燥し、保護皮膜を負極の表面に形成する。負極の表面に形成する処理層の膜厚は、電池反応に関与するイオンの透過を阻害しない厚さであることが必要である。

【0022】又、生成物の皮膜は高分子量でないため膜強度が弱く、保護皮膜を厚くさせ過ぎるとクラッチや脱落が生じることがある。一方、生成物の皮膜が薄過ぎると、リチウムの凹凸の形状から十分、均一に被覆がなされないため、10オングストロームから1ミクロンの範囲が好ましく、50オングストロームから5000オングストロームの範囲がより好ましい。負極の表面に形成する皮膜の膜厚調整は、反応時間または水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物の濃度で調整する。表面処理して形成される皮膜は、リチウムイオンの透過性をよくするために、処理溶液中に電池に用いる電解質を溶解して、負極の表面処理を行ってもよい。

【0023】また、上記処理によって形成した保護皮膜の強度を高めるため、リチウム負極表面の処理後紫外線を照射したり、リチウムの融点以下で熱処理するのが望ましい。

【0024】上述の方法で表面処理した保護皮膜を有する負極を用いることによって、充電時に析出するリチウムが直接電解液と接触するのを防ぎ、充電時のデンドライトの発生を抑えた二次電池を構成することができる。結果として、充放電のサイクル寿命が長いリチウム二次電池が得られる。また、上記処理を負極の表面に施すことによって何らかの原因によって電池内に混入した水分とリチウムとの反応性を抑えることができ、電池の性能低下を防ぎ取り扱いも容易になる。

#### 【0025】負極活物質

負極の負極活物質101としては、金属リチウム以外に、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、亜鉛、鉛から選択される一種以上以上の元素を含有するリチウム合金も使用することができる。

#### 【0026】正極活物質

20 正極の正極活物質104としては、リチウムが層間に入る、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化チタン、酸化鉄、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化クロム、酸化タングステンなどの金属酸化物、あるいは硫化モリブデン、硫化鉄、硫化チタンなどの金属硫化物、オキシ水酸化鉄などの水酸化物、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性ポリマーが使用できる。

【0027】正極活物質の成形を容易にするために、場合によってはポリプロピレンやポリエチレンやフッ素樹脂などの耐溶剤性の樹脂を結着剤として用いる。より集電を容易にするためには、導電体粉を成形時に混合したほうが好ましい。導電体粉の材料としては、各種カーボン、銅、ニッケル、チタン、などが使用できる。

【0028】(正極の被覆) 充電時に短絡の要因となるデンドライトの発生を防止するために、更に正極の表面を、リチウムイオンが透過する皮膜で被覆した方が電池のサイクル寿命を伸ばすことができる。

【0029】被覆材としては、大環状化合物誘導体のポリマー、芳香族炭化水素誘導体のポリマー、フッ素樹脂、シリコン樹脂、チタン樹脂、ポリオレフィン、あるいは無機酸化物、窒化物、炭化物、ハロゲン化物等が使用できる。フッ素樹脂、ポリホスファゼン、無機酸化物、窒化物、炭化物、ハロゲン化物などの難燃材または不燃材での被覆は、さらにリチウム二次電池の安全性を高めるのに有効である。

#### 【0030】セパレーター

セパレーターとしては、負極を正極の短絡を防ぐ役割を持っている。また、電解液を保持する役目を有する場合もある。セパレーターは電池反応に関与するイオンが移動できる細孔を有し、電解液に不溶で安定である必要が

あるため、ガラス、ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、などの不織布あるいはマイクロポア構造の材料のものが用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルムあるいは金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に多層状構造をした金属酸化物フィルムを使用した場合には、リチウムのデンドライトが貫通しにくく、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルムあるいは不燃材であるガラスや金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。

#### 【0031】電解質

電解質はそのままの状態で使用する場合のほかに、溶媒に溶解した溶液や溶液にポリマーなどのゲル化剤を添加して固定化したものを使用する。通常、溶媒に電解質を溶かした電解質溶液（電解液）を多孔性のセパレーターに保液させて使用する。

【0032】電解質または電解液の導電率は高ければ高いほど好ましく、少なくとも25℃での導電率は $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上が好ましい。

【0033】電解質には、リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) とルイス酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ ) から成る塩、およびこれらの混合塩を用いることができる。上記支持電解質のほかに、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、などの陽イオンとルイス酸イオンとの塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

【0034】電解質の溶媒としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、クロロベンゼン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフルルやこれらの混合液等が使用できる。

【0035】上記溶媒は、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去及び脱水をも行うことが好ましい。

【0036】また、電解液の漏洩を防止するためにゲル化するゲル化剤としては、電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましく、ポリエチレンオキシサイドやポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどのポリマーが好ましい。

#### 【0037】集電体

集電体100、103としては、繊維状、多孔状あるいはメッシュ状のカーボン、ステンレススチール、チタン、ニッケル、銅、アルミニウム、白金、金などが好ましい。

【0038】（電池の形状及び構造）実際の電池としては、偏平型や円筒型、直方型、シート型などの電池の形状がある。スパイラル構造円筒型では、負極と正極の間にセパレーターをはさんで巻き電池ケースに収容することによって電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができる。また、直方体型では、二次電池を収納する機器の収納スペースを有効利用することができる。構造としても、単層式と多層式などの構造がある。

【0039】図2と図3は、それぞれ、単層式偏平型電池、スパイラル構造円筒型電池の概略断面図の一例である。図2と図3において、201は、負極活物質からなる負極、203は保護皮膜、301は水酸基あるいはカルボキシル基を有する化合物によって表面処理を施した負極、202と302は負極集電体、303は正極集電体、204と304は正極活物質からなる正極、206と306は負極端子（負極キャップ）、207と307は外装缶（正極缶）兼電池ケース、208と308は電解液を保持したセパレーター、210と310は絶縁パッキング、311は絶縁板、である。

【0040】図2や図3の電池の組立の一例としては、表面処理を施し、保護皮膜203を有する負極201、301と正極204、304でセパレーター208、308を挟んで正極缶207、307に組み込み、電解液を注入した後、負極キャップ206、306と絶縁パッキング210、310を組み、かしめて電池を作製する。

【0041】なお、リチウム二次電池の材料の調製、及び電池の組み立ては、水分が十分除去された乾燥空气中、あるいは乾燥不活性ガス中で行うのが好ましい。

#### 【0042】電池ケース

電池ケースには、出力端子を兼用する金属材の外装缶のほか、プラスチックの樹脂部材であるケースも使用することができる。

【0043】実際の電池の外装缶である正極缶207、307やキャップである206、306の材料としては、ステンレススチール、特にチタンクラッドステンレスや銅クラッドステンレス、ニッケルメッキ銅板などが用いられる。

【0044】図2と図3では正極缶207、307が電池ケース及び出力端子を兼ねているが、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にもアルミニウムなどの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、あるいは金属やガラス繊維とプラスチックの複合材を用いることができる。

#### 50 【0045】絶縁パッキング

絶縁パッキング210、310の材料としては、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムなどが使用できる。

#### 【0046】封口

封口方法としては、絶縁パッキングなどのガasketを用いたかしめ以外にも、接着剤、溶接、半田付け、ガラス封管などの方法が用いることができる。

#### 【0047】絶縁板

電池内の絶縁隔離のために使用する絶縁板311の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

#### 【0048】安全弁

図2と図3には図示されていないが、電池の内圧が高まったときの安全策としては、ゴム、スプリング、金属ボールなどを利用した安全弁を設ける。

#### 【0049】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0050】（実施例1）組立が容易な図2の構成の扁平型のリチウム二次電池を作製した。なお、材料の調製と組み立ては、乾燥アルゴン中で行った。

【0051】まず、乾燥アルゴンガス雰囲気中で、リチウム金属箔に裏面側からリード付きチタンメッシュの負極集電体202を圧着し、ソルビン酸（20重量%）と四フッ化ホウ酸リチウム（2重量%）含有のテトラヒドロフラン溶液に浸漬した後、100℃で乾燥し、紫外線照射し皮膜を5000オングストロームに形成して表面処理を施した負極201を調製した。

【0052】正極活物質としては、電解二酸化マンガンと炭酸リチウムを1:0.4の比率で混合した後、800℃で加熱してリチウム-マンガン酸化物を調製した。調製したリチウム-マンガン酸化物にケッチェンブラックと粉体フッ素樹脂塗料スーパーコナック（日本油脂製）を混合した後、ニッケルメッシュに加圧成形し170℃の熱処理をして正極204を形成した。

【0053】セパレーター208は、アルミナフィルムとポリプロピレン不織布をポリプロピレンの微孔セパレーターをサンドイッチしたものをを用いた。

【0054】電解液には、プロピレンカーボネート（PC）とジメトキシエタン（DME）の等量混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩を1M（mol/l）溶解したものを使用した。

【0055】組立は、負極201と正極204の間にセパレーター208をはさみ、チタンクラッドのステンレス材の正極缶207に挿入して、電解液を注入した後、チタンクラッドのステンレス材の負極キャップ206とフッ素樹脂ゴムの絶縁パッキング210で密閉して、リチウム二次電池を作製した。

【0056】（実施例2）実施例1と同様にして、材料

の調製と組立を乾燥アルゴン中で行い図2の電池を作製した。

【0057】まず、乾燥アルゴンガス雰囲気中で、リチウム金属箔に裏面側からリード付きチタンメッシュの負極集電体202を圧着し、n-オクチルアルコール（30重量%）のテトラヒドロフラン溶液に浸漬した後、100℃で乾燥し、紫外線照射し皮膜を1500オングストローム形成して、表面処理を施した負極201を調製した。

【0058】正極活物質としては、電解二酸化マンガンと炭酸リチウムを1:0.4の比率で混合した後、800℃で加熱してリチウム-マンガン酸化物を調製した。調製したリチウム-マンガン酸化物にケッチェンブラックと粉体フッ素樹脂塗料スーパーコナック（日本油脂製）を混合した後、ニッケルメッシュに加圧成形し170℃の熱処理をして正極204を形成した。

【0059】セパレーター208は、ポリプロピレン不織布をポリプロピレンの微孔セパレーターをサンドイッチしたものをを用いた。

【0060】電解液には、プロピレンカーボネート（PC）とジメトキシエタン（DME）の等量混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩を1M（mol/l）溶解したものを使用し、実施例1と同様の操作で、リチウム二次電池を作製した。

【0061】（実施例3）実施例1と同様にして、材料の調製と組立を乾燥アルゴン中で行い図2の電池を作製した。

【0062】まず、乾燥アルゴンガス雰囲気中で、リチウム金属箔に裏面側からリード付きチタンメッシュの負極集電体202を圧着し、1,4-ブタンジオール（10重量%）とシクロペンタン-1,2-ジオール（10重量%）のテトラヒドロフラン溶液に浸漬した後、100℃で乾燥し、紫外線照射し皮膜を2000オングストローム形成して、リチウム負極201を調製した。

【0063】正極活物質としては、電解二酸化マンガンと炭酸リチウムを1:0.4の比率で混合した後、800℃で加熱してリチウム-マンガン酸化物を調製した。調製したリチウム-マンガン酸化物にケッチェンブラックとテトラフルオロエチレン粉を混合した後、ニッケルメッシュに加圧成形し250℃の熱処理をして正極204を形成した。

【0064】セパレーター208は、ポリプロピレン不織布をポリプロピレンの微孔セパレーターをサンドイッチしたものをを用いた。

【0065】電解液には、プロピレンカーボネート（PC）とジメトキシエタン（DME）の等量混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩を1M（mol/l）溶解したものを使用し、実施例1と同様の操作で、リチウム二次電池を作製した。

【0066】各皮膜の膜厚は、10秒〜5分の間で調整



し、それぞれ形成した。

【0067】上記実施例で作製したリチウム二次電池の性能を比較評価するために、以下の比較例の電池を作製した。

【0068】（比較例1）ニッケルメッシュを圧着した金属リチウム箔をそのまま負極として使用した以外は、実施例3と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0069】（二次電池の性能評価）実施例1、2、3及び比較例1で作製したリチウム二次電池の性能評価を以下の条件で充放電サイクル試験を行い、比較例1のリチウム二次電池と比較して性能を評価した。

【0070】充放電サイクル試験の条件は、0.2C（容量/時間の0.2倍の電流）の充放電、30分の休憩時間、1.0Vのカットオフ電圧、とした。電池の充\*

表 1

| 作製したリチウム電池 | サイクル寿命/比較例1の電池のサイクル寿命 |
|------------|-----------------------|
| 比較例1       | 1.0                   |
| 実施例1       | 3.3                   |
| 実施例2       | 2.0                   |
| 実施例3       | 1.4                   |

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、充電時のリチウムのデンドライト成長を抑制して、負極と正極が短絡するのを抑え、充放電サイクル寿命の長いリチウム二次電池を作製することが可能となる。さらに、金属リチウムを負極活物質に使用できるため、エネルギー密度の高い二次電池を作製することができる。また、表面処理したリチウム箔を使用することで、処理しないものに比べて水分との反応性が低下するので、電池の組立工程での、リチウムの取扱いが容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池の基本構成図である。

【図2】本発明の偏平型リチウム二次電池の概略断面図である。

【図3】本発明の円筒型リチウム二次電池の概略断面図である。

【図4】アルコール及び有機酸の炭素数と、金属リチウ

\*放電装置には、北斗電工製HJ-101M6を使用した。なお、充放電サイクル試験は、放電より開始した。又、電池容量は、3回目の放電量とし、サイクル寿命は電池容量の60%を切ったサイクル回数とした。

【0071】本発明の実施例1、2、3で作製したリチウム二次電池と比較例1で作製したリチウム二次電池のサイクル寿命に関する性能の評価結果を、比較例1の電池の性能を1.0として、表1にまとめて示した。

【0072】実施例1、2、3と比較例1を比較した表1の評価結果より、本発明の構成によるリチウム二次電池を採用することによって、サイクル寿命が伸びることがわかった。

【0073】

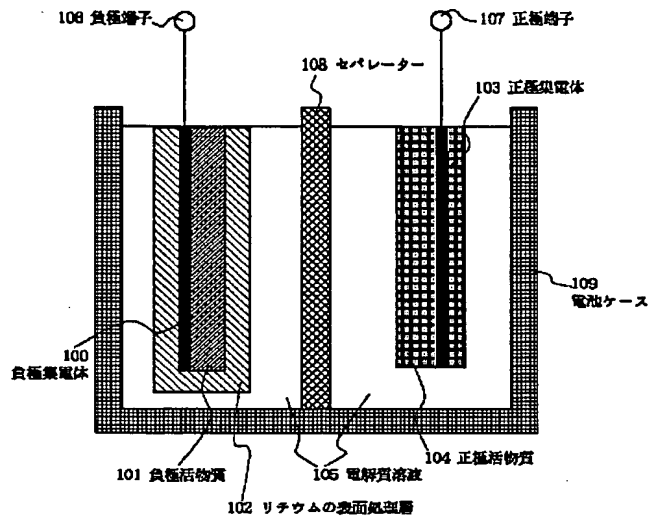
【表1】

ムの反応終止時間の対数を表した図である。

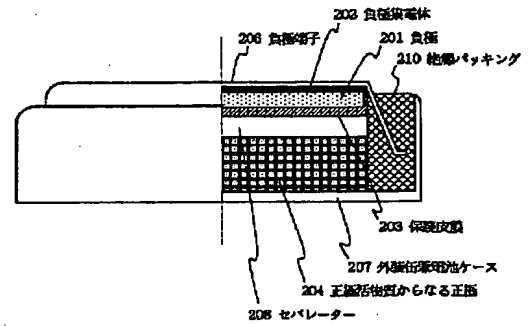
【符号の説明】

- 100、200、300 負極集電体
- 101 負極
- 102、203 表面処理によって形成されたイオン透過性の保護皮膜
- 201、301 表面処理を施した負極
- 103、303 正極集電体
- 104、204、304 正極
- 105 電解質
- 106、206、306 負極端子
- 107、207、307 正極端子
- 108 セパレーター
- 208、308 電解液を保持したセパレーター
- 109 電池ケース
- 210、310 絶縁パッキング
- 311 絶縁板

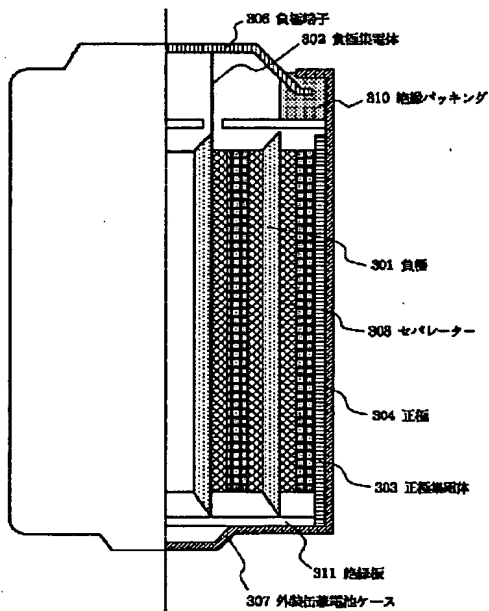
【図1】



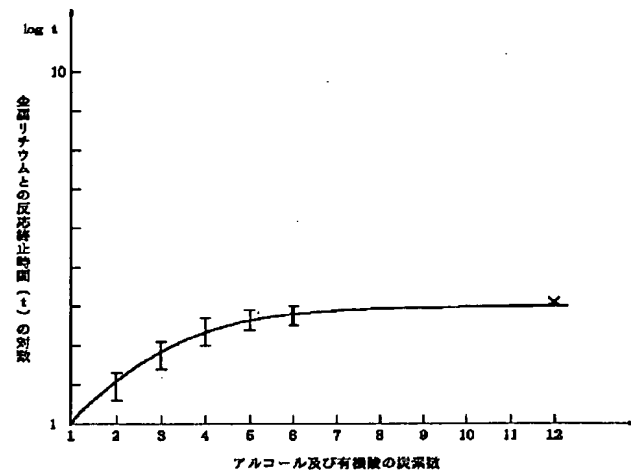
【図2】



【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY